

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК: 541.13:544.726

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3670>

Электродиализ раствора сульфата натрия с экспериментальными бентонит-модифицированными биполярными мембранами

О. А. Козадерова¹, К. Б. Ким^{1✉}, П. Е. Белоусов², А. В. Тимкова¹, С. И. Нифталиев¹

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий,
пр. Революции, 19, Воронеж 394036, Российская Федерация

²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
пер. Старомонетный, 35, Москва 119017, Российская Федерация

Аннотация

Целью настоящей работы является исследование характеристик электролиза раствора сульфата натрия с экспериментальными биполярными мембранами на основе анионообменной мембраны МА-41 и жидкого сульфокатионообменника, модифицированного бентонитовыми глинами. Осуществлена конверсия сульфата натрия в процессе электролиза с биполярными мембранами, полученными путем нанесения на анионообменную мембрану МА-41 жидкого сульфокатионообменника, содержащего частицы бентонитовой глины.

Для повышения производительности мембран по водородным и гидроксильным ионам проведены органоимодификации бентонита алкилдиметилбензиламмония хлоридом и стеариновой кислотой при различных концентрациях. Биполярная мембрана с добавлением бентонита, модифицированного алкилдиметилбензиламмония хлоридом (2 % масс.), показала более высокую производительность по H^+ -ионам. Биполярная мембрана, в катионообменный слой которой добавлен бентонит, модифицированный стеариновой кислотой (3 % масс.), наиболее эффективна для получения потока OH^- -ионов. Показано, что при совместном использовании алкилдиметилбензиламмония хлорида (2 % масс.) и стеариновой кислоты (3 % масс.) для модификации бентонита, можно добиться повышения производительности биполярной мембраны при конверсии сульфата натрия, как по кислоте, так и по щелочи.

Ключевые слова: электролиз, биполярная мембрана, модифицирование, бентонит, органоимодифицированный бентонит, сульфат натрия, кислота, щелочь

Благодарности: работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-685.2021.1.3)

Для цитирования: Козадерова О. А., Ким К. Б., Белоусов П. Е., Тимкова А. В., Нифталиев С. И. Электролиз раствора сульфата натрия с экспериментальными бентонит-модифицированными биполярными мембранами. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 518–528. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3670>

For citation: O. A. Kozaderova, K. B. Kim, P. E. Belousov, A. V. Timkova, S. I. Niftaliev Electrodialysis of a sodium sulphate solution with experimental bentonite-modified bipolar membranes. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021; 23 (4): 518–528. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3670>

✉ Ким Ксения Борисовна, e-mail: kmkseniya@yandex.ru

© Козадерова О. А., Ким К. Б., Белоусов П. Е., Тимкова А. В., Нифталиев С. И. 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Эффективность процесса электродиализа, используемого для конверсии солевых растворов, во многом зависит от свойств применяемых мембран [1]. Существующие коммерческие ионообменные мембраны не всегда могут удовлетворять потребностям промышленности и науки. Достижения в мембранной технологии, особенно в области новых материалов, могут сделать электродиализ еще более конкурентоспособным по сравнению с традиционными энергоемкими, экологически небезопасными и дорогостоящими процессами.

Анализ литературы показал, что актуальными являются исследования по улучшению ионообменных мембран: изменение типа функциональных групп, выбор различных полимерных матриц, смешение полимеров, изменение плотности шивки, добавление неорганических и органических наполнителей, модифицирование поверхности мембран, введение каталитических добавок [2–11]. Известно, что введение в биполярную область ионообменной мембраны различных наночастиц приводит к увеличению скорости диссоциации молекул воды [12–21], следовательно, к повышению производительности и эффективности работы мембран.

Для модифицирования мембран также применяются относительно недорогие и доступные глинистые материалы, обладающие заряженной структурой. Изучено применение глин для мембран из поливинилиденфторида (ПВДФ) [22–32]. Так, добавление клоазита и палыгорсита улучшает механические свойства таких мембран, повышают их устойчивость к поверхностному истиранию. Разработаны модифицированные монтмориллонитом (ММТ) ПВДФ-мембраны, отличающиеся более высокой степенью селективности при фильтрации красителей [33].

Повышение эффективности процесса ультрафильтрации сточных вод молочной промышленности достигается благодаря включению в матрицу полимерных мембран бентонита [34]. С целью повышения термоустойчивости мембран поверхность частиц бентонита предложено модифицировать N-изопропилакриламидом [35]. При ультрафильтрации растворов, содержащих гуминовую кислоту [36], модифицированная бентонитовая глина значительно улучшает гидрофильность, пористость и водопоглощение мембран. Полученные таким образом композиты могут быть использованы для удаления ионов тяжелых металлов.

Для модифицирования мембран типа Nafion предложено применение монтмориллонита [37]. Улучшить совместимость неорганической глины и органического полимера возможно модифицированием поверхности наноглины ионным, ковалентным и плазменным методами [38–39]. Однако добавление глины в полимер снижает его протонную проводимость [40]. Избежать этого можно при добавлении силанового агента [41], прививкой сульфогрупп в силикатный слой или путем органической модификации глины [42–43]. Процесс органомодификации заключается во внедрении органических молекул, обычно алкиламмониевых солей, в межслоевое пространство монтмориллонита. Положительно заряженные органические молекулы замещают катионы натрия, магния и кальция и становятся своеобразным буфером между минеральным веществом и полимером, позволяя создать однородную систему (рис. 1) [44].

Мембраны, содержащие монтмориллонит с привитыми группами органических сульфоновых кислот, показали лучшие характеристики по сравнению с мембранной, изготовленной из немодифицированного монтмориллонита, и исходной Nafion [45]. Доказана высокая эффек-

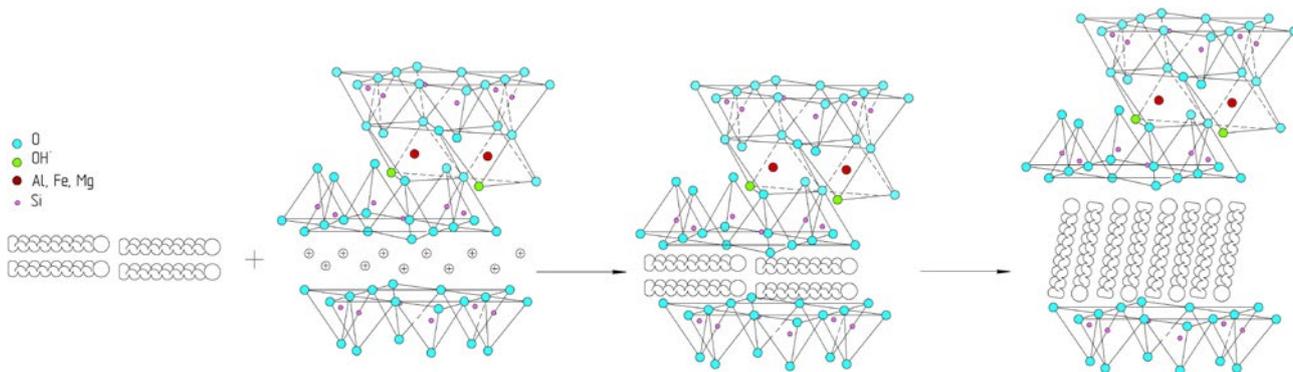


Рис. 1. Схема органомодификации монтмориллонита [44]

тивность монтмориллонита, модифицированного метилалкилбис(2-гидроксиэтил) аммоний хлоридом (Cloisite 30B), при его добавлении 0.5 % мас. к матрице полимера [46]. Подтверждена эффективность Cloisite-15A – монтмориллонита, модифицированного четвертичной аммониевой солью, в обратноосмотических мембранах [47]. Установлено, что добавление органоглины Cloisite-15A значительно улучшает как водопроницаемость, так и проницаемость мембраны для солевого раствора на 60.5 и 44.3 % соответственно [48].

Показана [49] эффективность электродиализа растворов солей цинка на новых синтезированных полимерных мембранах на основе полиэфирсульфона (ПЭС) и органомодифицированного ММТ. Для электродиализа использованы мембраны, полученные методом литья из раствора с добавлением частиц наноглины клоазита в матрицу ПВХ, характеризующиеся более низкой проницаемостью и потоком для двухвалентных ионов по сравнению с одновалентными, что может быть использовано для их селективного разделения [50].

Гетерогенные катионообменные мембраны на основе полиэфирсульфона и катионообменной смолы, модифицированные ОН-ММТ и HSO₃-ММТ, отличаются более равномерным распределением ионообменной смолы в полимерной матрице, лучшими характеристиками мембраны: меньшим поверхностным сопротивлением, высокими проницаемостью и способностью переноса ионов во время электродиализа [51].

Глинистые материалы могут успешно использоваться для модифицирования биполярных мембран [52], так как входящие в их состав силикаты и гидроксид-ионы являются катализаторами диссоциации молекул воды.

Целью настоящей работы является исследование характеристик электродиализа раствора сульфата натрия с экспериментальными биполярными мембранами на основе анионообменной мембраны МА-41 и жидкого сульфокатио-

нообменника, модифицированного бентонитовыми глинами.

2. Экспериментальная часть

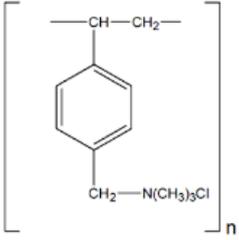
В работе использовались щелочные бентониты Даш-Салахлинского месторождения (Азербайджан) с содержанием монтмориллонита более 70 % (введение в катионообменный слой в неизменной форме и после модифицирования стеариновой кислотой) и Тихменевского месторождения о. Сахалин (Россия) [53] (введение в катионообменный слой экспериментальной мембраны после модифицирования алкилдиметилбензиламмония хлоридом). Процесс органомодификации включал в себя несколько стадий. На начальном этапе подготавливалась 1%-я суспензия бентонитовой глины. Далее, на лабораторной центрифуге (ОС-6МТ «Дастан») была получена обогащенная фракция бентонита с размером частиц не более 1 мкм, содержащая более 95 % монтмориллонита. Из полученной обогащенной фракции готовилась 3%-я водная суспензия. Модификация проводилась при постоянном перемешивании и температуре 70 °С. В качестве модификаторов использовали раствор алкилдиметилбензиламмония хлорида и стеариновую кислоту, характеристики которых приведены в табл. 1. Продолжительность модификации составляла 2 часа. Полученную органоглину отделяли от суспензии, промывали водой до отсутствия избытка непрореагировавшего модификатора, высушивали и измельчали в шаровой мельнице до фракции с размером частиц не более 60 мкм [54].

Подготовленные природный и модифицированный образцы бентонита использовали для получения биполярной ионообменной мембраны. Она была изготовлена на основе стандартной анионообменной мембраны с четвертичными аммониевыми группами (МА-41) [55] и жидкого сульфокатионообменника, ЛФ-4-СК, аналога перфторированного сульфокатионообменника (МФ-4СК) [56] (табл. 2). Для закрепления

Таблица 1. Характеристика веществ, используемых для модифицирования бентонита

| | Алкилдиметилбензиламмония хлорид (ПАВ) | Стеариновая кислота |
|---------------------------|---|--|
| Внешний вид | порошок светло-желтого цвета | бесцветные кристаллы |
| Концентрация модификатора | 60 мг/100 г монтмориллонита | 5 г / 100 г бентонита |
| Структурная формула | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{C}_6\text{H}_5 \right]^+ \text{Cl}^-$ <p style="text-align: center;">, R – C₁₂-C₁₈</p> | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ |

Таблица 2. Характеристики монополярных слоев, образующих модифицированную биполярную мембрану

| Свойства | Катионообменный слой | Анионообменный слой |
|-----------------------------------|---|---|
| Мембрана | МФ-4СК | МА-41 |
| Полимерная матрица | Политетрафтоэтилен | Полистирол сшитый дивинилбензолом |
| Элементарное звено | $\left[\text{CF}_2-\text{CF}_2 \right]_n - \text{CF}-\text{CF}_2 - \text{O} - \left[\text{CF}_2-\text{CF}-\text{O} \right]_m - \text{CF}_2-\text{CF}_2 - \text{O} - \text{S}(=\text{O})_2 - \text{O}^- \text{Na}^+$ |  |
| Инертное связующее | – | Полиэтилен |
| Армирующая сетка | – | Полиамид |
| Толщина в набухшем состоянии (см) | 0.07 | 0.53 |

пленки катионообменника поверхность анионообменной мембраны МА-41 предварительно обезжиривали, подвергали шерохованию и обрабатывали уксусной кислотой [57]. На подготовленную мембрану-подложку наносили суспензию жидкого катионообменника с частицами бентонитовой глины (1, 2 и 3 % масс.) (рис. 2). Для улучшения диспергирования частиц бентонита в растворе МФ-4СК смесь обрабатывали в ультразвуковой ванне (ВУ-09-Я-ФП-01) 20 минут. После этого мембрану сушили в течение 24 часов при температуре 25 °С.

С целью изучения влияния модификатора на свойства полученной биполярной мембраны проводили конверсию сульфата натрия (раствор, 0,5 моль/дм³) в электролизаторе, содержащем катионообменную (RalexСМН-РР), анионообменную (Ralex АМН-РР) мембраны (производство МЕГА, Чехия [58]) и одну из исследуемых биполярных мембран (рис. 3).

В работе исследовали биполярные мембраны, полученные при нанесении на анионообменную мембрану жидкого катионообменника, не содержащего бентонит, (МБ_{оп}), а также катионообменник с добавлением следующего количества бентонита (% к массе катионообменника): 1 (МБ_{БТ1}), 2 (МБ_{БТ2}), 3 (МБ_{БТ3}). Аналогичные эксперименты проводили для мембран с добавлением бентонита, модифицированного ПАВ и стеариновой кислотой в следующем количестве соответственно (% к массе катионообменника): 1 (МБ_{ПАВ1}), 2 (МБ_{ПАВ2}), 3 (МБ_{ПАВ3}) и 1 (МБ_{СТ1}), 2 (МБ_{СТ2}), 3 (МБ_{СТ3}).

По результатам экспериментальных данных рассчитывали выход по току (η , %), удельную

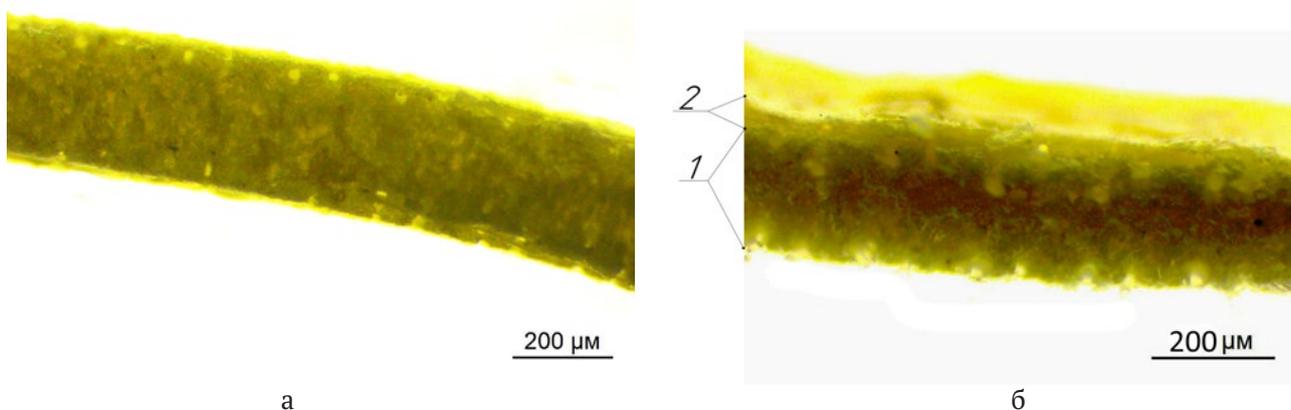


Рис. 2. Фотографии мембран (оптический микроскоп Levenhuk 625 с камерой M1400 Plus, увеличение 10x0.25): а – монополярная мембрана МА-41 (мембрана-подложка), на которую отливали катионообменник, б – опытный образец биполярной мембраны (1 – мембрана-подложка, 2 – катионообменный слой с частицами бентонита)

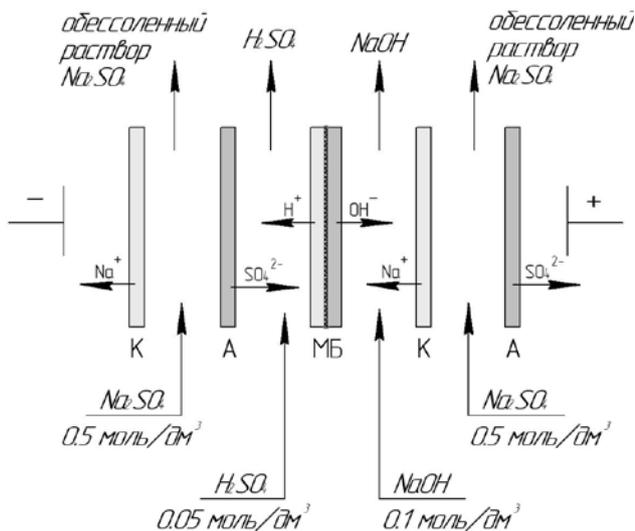


Рис. 3. Схема конверсии сульфата натрия электродиализом с биполярными мембранами: К – катионообменная мембрана, А – анионообменная мембрана, МБ – биполярная мембрана

ные энергозатраты на производство целевого продукта (W , кВт·ч / кг), потоки ионов водорода и гидроксидов, генерированных внутри биполярной мембраны (J , моль/(см²·с)) по формулам:

$$\eta = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V \cdot F}{\tau \cdot I} \cdot 100, \tag{1}$$

$$W = \frac{I \cdot U \cdot \tau}{m}, \tag{2}$$

$$J_i = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{\tau \cdot S}, \tag{3}$$

где C_0 – концентрация ионов в исходном растворе, моль/дм³; C_i – концентрация ионов в исследуемой секции, моль/дм³; V – объем раствора, дм³; F – число Фарадея А·с/моль; τ – время, с; I – сила тока, А; U – напряжение, В; S – площадь мембраны, см²; m – масса продукта, кг.

3. Результаты и обсуждение

Результаты конверсии сульфата натрия с мембраной, полученной путем нанесения на МА-41 тонкого слоя жидкого катионообменника, не содержащего бентонит (МБ_{оп}), приведены на рис. 4. Полученный образец обладает свойствами биполярной мембраны и показывает сопоставимые потоки по водородным и гидроксильным ионам. Результаты эксперимента по конверсии изучаемой соли с мембранами МБ_{БТ1}, МБ_{БТ2} и МБ_{БТ3} показали уменьшение потоков как щелочи, так и кислоты по сравнению с мембраной МБ_{оп} (рис. 4). В связи с этим, дальнейшие исследования были направлены на изучение возможности улучшения характеристик экспериментальных образцов мембран путем изменения свойств бентонита посредством органо-модифицирования ПАВ (МБ_{ПАВ1}, МБ_{ПАВ2}, МБ_{ПАВ3}) и стеариновой кислотой (МБ_{Ст1}, МБ_{Ст2}, МБ_{Ст3}).

Результаты изучения зависимости производительности мембраны от количества бентони-

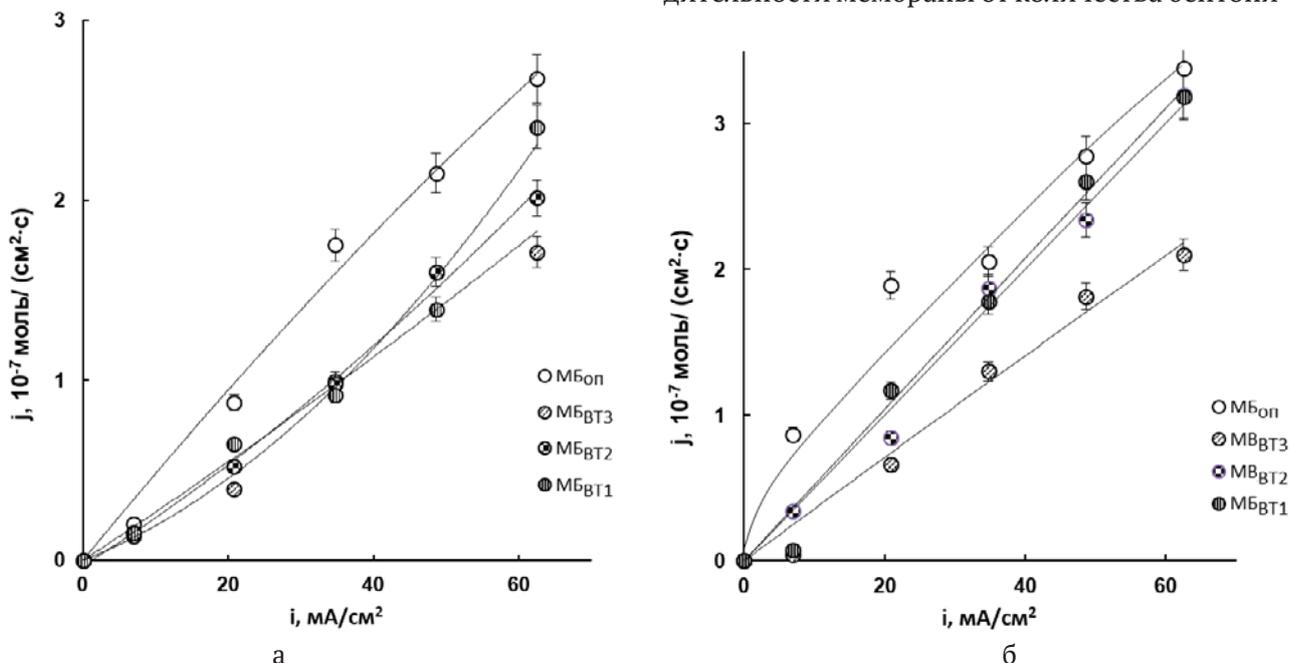


Рис. 4. Зависимость потоков ионов H⁺ (а) и OH⁻ (б), генерированных в биполярной мембране, от плотности тока для экспериментальных образцов без добавления бентонита в катионообменный слой и с добавлением немодифицированного бентонита

та, обработанного ПАВ, представлены на рис. 5. С ростом содержания ПАВ производительность по ионам среды меняется не монотонно: оптимальным является внесение 2 % масс. органоглины (МБ_{ПАВ2}). Влияние бентонита, обработанного стеариновой кислотой, на производительность мембран показано на рис. 6, из которого видно, что такие мембраны более эффективны для получения щелочи. Максимальные потоки ОН⁻-ионов, генерированных в биполярной мембра-

не, наблюдается при использовании 3 % бентонита, модифицированного стеариновой кислотой (МБ_{СТ3}). Комбинирование в жидком ионообменнике, формирующем катионообменный слой биполярной мембраны, бентонита (2 % масс.), обработанного алкилдиметилбензиламмония хлоридом, и бентонита (3 % масс.), обработанного стеариновой кислотой (мембрана МБ_{ПАВ2+СТ3}, рис. 7) не дало сопоставимых с МБ_{ПАВ2} потоков водородных ионов, однако, сравнение интенсив-

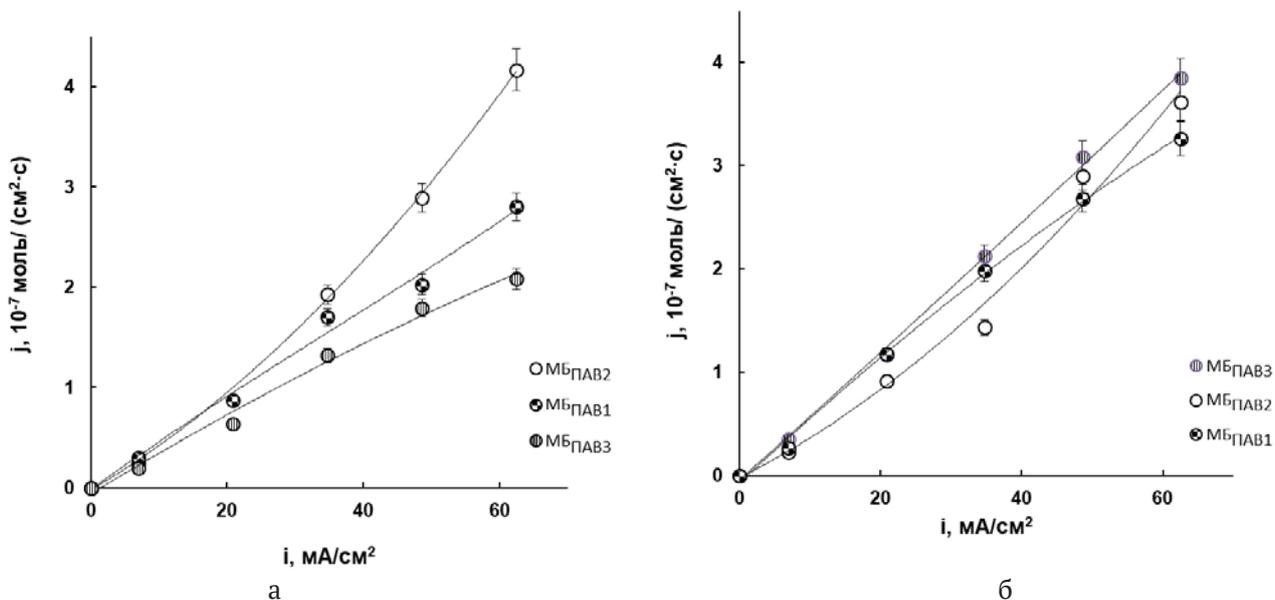


Рис. 5. Зависимость потоков ионов Н⁺ (а) и ОН⁻ (б), генерированных в биполярной мембране, от плотности тока для экспериментальных образцов с добавлением в катионообменный слой ПАВ-модифицированного бентонита

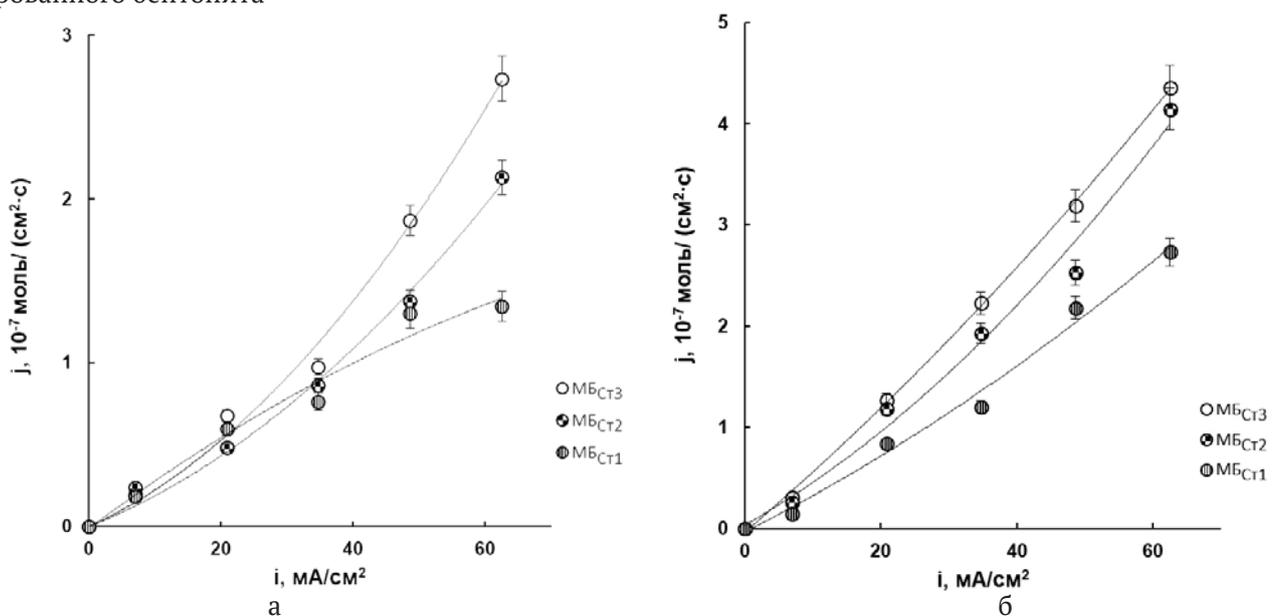


Рис. 6. Зависимость потоков ионов Н⁺ (а) и ОН⁻ (б), генерированных в биполярной мембране, от плотности тока для экспериментальных образцов с добавлением в катионообменный слой бентонита, модифицированного стеариновой кислотой

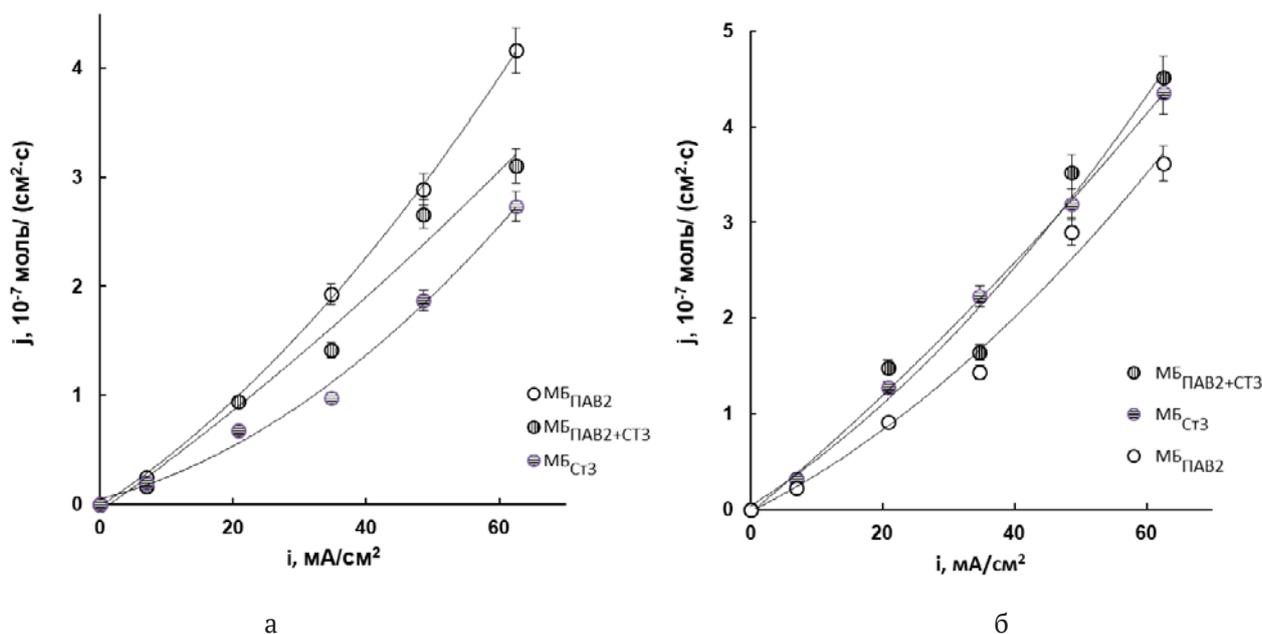


Рис. 7. Зависимость потоков ионов H^+ (а) и OH^- (б), генерированных в биполярной мембране, от плотности тока для экспериментальных образцов с добавлением в катионообменный слой модифицированного бентонита (ПАВ и стеариновой кислотой)

ности генерации ионов среды MB_{CT3} с $MB_{PAAB2+CT3}$ показывает преимущества последней.

Одним из важных критериев оценки эффективности работы биполярных мембран являются энергозатраты на получение единицы целевого продукта. Эта величина для $MB_{оп}$, MB_{PAAB2} , MB_{CT3} и $MB_{PAAB2+CT3}$ наряду с изменением концентрации кислоты и щелочи в приемных камерах, потоками и выходом по кислоте и основанию приведена в табл. 3. Следует отметить, что использование биполярных мембран с модифицированным бентонитом в катионообменном слое позволяет существенно снизить энергозатраты на производство целевых продуктов и увеличить выход по току (табл. 3).

4. Выводы

Получены экспериментальные образцы биполярных мембран на основе анионообменной мембраны МА-41 и жидкого сульфокатионообменника с бентонитовыми глинами (природны-

ми и органомодифицированными). Исследовано влияние количества и модификации бентонита (алкилдиметилбензиламмония хлоридом и стеариновой кислотой) на свойства полученных экспериментальных мембран. Показано, что добавление в сульфокатионообменный слой мембраны бентонита, модифицированного как алкилдиметилбензиламмония хлоридом (2 % масс. бентонита к массе катионообменника), так и стеариновой кислотой (3 % масс. бентонита к массе катионообменника) приводит к максимальной эффективности биполярного электродиализа для конверсии сульфата натрия. Полученного эффекта удастся достичь из-за наличия в составе бентонита гидроксильных и кремниевых групп, являющихся катализаторами диссоциации молекул воды [59–61]. Роль органомодификаторов бентонитовой глины заключается в изменении свойств поверхности слоя бентонита, которая становится более гидрофобной и совместимой с полимером. Использование биполярной мем-

Таблица 3. Результаты эксперимента по конверсии сульфата натрия (при плотности тока $i = 60 \text{ mA/cm}^2$)

| Мембрана | $MB_{оп.}$ | | MB_{PAAB2} | | MB_{CT3} | | $MB_{PAAB2+CT3}$ | |
|-------------------------------|------------|------|--------------|------|------------|------|------------------|------|
| | H_2SO_4 | NaOH | H_2SO_4 | NaOH | H_2SO_4 | NaOH | H_2SO_4 | NaOH |
| ΔC , моль / dm^3 | 0.09 | 0.12 | 0.15 | 0.25 | 0.07 | 0.26 | 0.10 | 0.31 |
| J , моль /($m^2 \cdot ч$) | 9.6 | 12.2 | 15.0 | 13.0 | 9.8 | 15.6 | 11.7 | 16.3 |
| W , кВт·ч/кг | 50.8 | 49.2 | 32.5 | 45.8 | 33.9 | 26.1 | 35.4 | 29.8 |
| η , % | 41.3 | 52.2 | 64.3 | 55.8 | 44.2 | 67.2 | 47.9 | 69.7 |

браны с модифицированным бентонитом позволяет получить более высокие концентрации кислоты и щелочи при конверсии сульфата натрия, увеличить выход по току и производительность, а также снизить энергозатраты.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Strathmann H. *Ion-exchange membrane separation processes*. Elsevier; 2004. v. 43, 60 p. [https://doi.org/10.1016/s0927-5193\(04\)80031-7](https://doi.org/10.1016/s0927-5193(04)80031-7)
2. Fathizadeh M., Aroujalian A., Raisi A. Effect of added NaXnano-zeolite into polyamide as a top thin layer of membrane on water flux and salt rejection in a reverse osmosis process. *Journal of Membrane Science*. 2011;375(1-2): 88–95. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.017>
3. Hosseini S. M., Madaeni S. S., Zendeenam A., Moghadassi A. R., Khodabakhshi A. R., Sanaeepur H. Preparation and characterization of PVC based heterogeneous ion exchange membrane coated with Ag nanoparticles by (thermal-plasma) treatment assisted surface modification. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2013;19(3): 854–862. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.10.031>
4. Zendeenam A., Arabzadegan M., Hosseini S. M., Robotmili N., Madaeni S. S. Fabrication and modification of polyvinylchloride based heterogeneous cation exchange membranes by simultaneous using Fe-Ni oxide nanoparticles and Ag nanolayer: physico-chemical and antibacterial characteristics. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2013;30(6): 1265–1271. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0063-2>
5. Zarrinkhameh M., Zendeenam A., Hosseini S. M. Preparation and characterization of nanocomposite heterogeneous cation exchange membranes modified by silver nanoparticles. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2014;31(7): 1187–1193. <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0051-1>
6. Huang M., Shen Y., Cheng W., Shao Y., Sun X., Liu B., Dong S. Nanocomposite films containing Au nanoparticles formed by electrochemical reduction of metal ions in the multilayer films as electrocatalyst for dioxygen reduction. *Analytica Chimica Acta*. 2005;535(1-2): 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.12.006>
7. Camargo P. H. C., Satyanarayana K. G., Wypych F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials Research*. 2009;12(1): 1–39. <https://doi.org/10.1590/s1516-14392009000100002>
8. Ярославцев А. Б., Никоненко В. В., Заболоцкий В. И. Ионный перенос в мембранных и ионообменных материалах. *Успехи химии*. 2003;72(5): 438–470. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9284718>
9. Domènech B., Bastos-Arrieta J., Alonso A., Macanás J., Muñoz M., Muraviev D. N. Bifunctional polymer-metal nanocomposite ion exchange materials. In book: *Ion exchange technologies*. 2012: 35–72. <https://doi.org/10.5772/51579>
10. Ярославцев А. Б. Взаимосвязь свойств гибридных ионообменных мембран с размерами и природой частиц допанта. *Российские нанотехнологии*. 2012;7(9-10): 8–18. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17956015>
11. Кравченко Т. А., Сакардина Е. А., Калиничев А. И., Золотухина Е. В. Стабилизация поверхностно- и объемно-распределенных наночастиц меди в ионообменной матрице. *Журнал физической химии*. 2015;89(9): 1436–1442. <https://doi.org/10.7868/s0044453715080178>
12. Kang M.-S., Choi Y.-J., Lee H.-J., Moon S.-H. Electrochemical characteristics of ion-exchange membranes coated with iron hydroxide/oxide and silica sol. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003;273(2): 523–532. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.01.050>
13. Шельдешов Н. В., Заболоцкий В. И., Ганыч В. В. Влияние нерастворимых гидроксидов металлов на скорость реакции диссоциации воды на катионообменной мембране. *Электрохимия*. 1994;30(12): 1458–1461.
14. Мельников С. С., Шаповалова О. В., Шельдешов Н. В., Заболоцкий В. И. Влияние гидроксидов d-металлов на диссоциацию воды в биполярных мембранах. *Мембраны и мембранные технологии*. 2011;1(2): 149–156. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=16316683>
15. Шельдешов Н. В., Заболоцкий В. И., Алпатов Н. В. Влияние гидроксидов тяжелых металлов на диссоциацию воды в биполярной мембране. *Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета*. 2015;114: 275–287. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=25280358>
16. Шельдешов Н. В., Заболоцкий В. И. Биполярные ионообменные мембраны. Получение. Свойства. Применение. В кн.: *Мембраны и мембранные технологии*. М.: Научный мир; 2013. 612 с.
17. Мельников С. С., Шельдешов Н. В., Заболоцкий В. И. Электрохимические свойства асимметричных биполярных мембран. *Конденсированные*

- среды и межфазные границы. 2010;12 (2): 143–148. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15176048>
18. Jalani N. H., Dunn K., Datta R. Synthesis and characterization of Nafion(R)-MO₂ (M = Zr, Si, Ti) nanocomposite membranes for higher temperature PEM fuel cells. *Electrochimica Acta*. 2005;51(3): 553–560. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.05.016>
19. Miyake N., Wainright J. S., Savinell R. F. Evaluation of a sol-gel derived nafion/silica hybrid membrane for polymer electrolyte membrane fuel cell applications: II. Methanol uptake and methanol permeability. *Journal of The Electrochemical Society*. 2001;148(8): 905. <https://doi.org/10.1149/1.1383072>
20. Balster J.H. *Membrane module and process development for monopolar and bipolar membrane electrodiagnosis*. Zutphen: Wöhrmann Print Service, 2006. 213 p.
21. Kozaderova O. A. Electrochemical characterization of an MB-2 bipolar membrane modified by nanosized chromium(III) hydroxide. *Nanotechnologies in Russia*. 2018;13(9–10): 508–515. <https://doi.org/10.1134/S1995078018050075>
22. Sacca A., Gatto I., Carbone A., Pedicini R., Passalacqua E. ZrO₂-Nafion composite membranes for polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) at intermediate temperature. *Journal of Power Sources*. 2006;163(1) : 47–51. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.062>
23. Niepceron F., Lafitte B., Galiano H., Bigarré J., Nicol E., Tassin J.-F. Composite fuel cell membranes based on an inert polymer matrix and proton-conducting hybrid silica particles. *Journal of Membrane Science*. 2009;338(1–2): 100–110. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.04.022>
24. Novikova S., Safronova E., Lysova A., Yaroslavtsev A. Influence of incorporated nanoparticles on the ionic conductivity of MF-4SC membrane. *Mendeleev Commun*. 2010;20(3): 156–157. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2010.05.011>
25. Safronova E. Yu., Volkov V. I., Yaroslavtsev A. B. Ion mobility and conductivity of hybrid ion-exchange membranes incorporating inorganic nanoparticles. *Solid State Ionics*. 2011;188(1): 129–131. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.12.006>
26. Yaroslavtsev A. B., Safronova E. Yu., Lysova A. A., Novikova S. A., Stenina I. A., Volkov V. I. Ion conductivity of hybrid ion exchange membranes incorporating nanoparticles. *Desalination and Water Treatment*. 2011;35(1–3): 202–208. <https://doi.org/10.5004/dwt.2011.2489>
27. Gerasimova E. V., Safronova E. Yu., Volodin A. A., Ukshe A. E., Dobrovolsky Yu. A., Yaroslavtsev A. B. Electrocatalytic properties of the nanostructured electrodes and membranes in hydrogen-air fuel cells. *Catalysis Today*. 2012;193(1): 81–86. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.06.018>
28. Safronova E. Y., Prikhno I., Yurkov G., Yaroslavtsev A. Nanocomposite membrane materials based on nafion and cesium acid salt of phosphotungstic heteropolyacid. *Chemical Engineering Transactions*. 2015;43: 679–684. <https://doi.org/10.3303/CET1543114>
29. Gerasimova E, Safronova E., Ukshe A., Dobrovolsky Yu., Yaroslavtsev A. Electrocatalytic and transport properties of hybrid Nafion® membranes doped with silica and cesium acid salt of phosphotungstic acid in hydrogen fuel cells. *Chemical Engineering Journal*. 2016;305: 121–128. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.079>
30. Yaroslavtsev A. B. Correlation between the properties of hybrid ion-exchange membranes and the nature and dimensions of dopant particles. *Nanotechnologies Russ*. 2012; 7 (9–10): 437–451. <https://doi.org/10.1134/S1995078012050175>
31. Perepelkina A. I., Safronova E. Yu., Shalimov A. S., Yaroslavtsev A. B. Hybrid materials based on MF-4SK membranes modified with silicon carbide and carbon nanotubes. *Petroleum Chemistry*. 2012;52(7): 475–479. <https://doi.org/10.1134/S0965544112070109>
32. Lai C. Y., Groth A, Gray S., Duke M. Nanocomposites for improved physical durability of porous membranes. 2014;4 (57–58): 56–66. <https://doi.org/10.3390/membranes4010055>
33. Pramono E., Alfiansyah R., Ahdiat M., Wahyuningrum D., Radiman C. L. Hydrophilic poly(vinylidene fluoride)/bentonite hybrid membranes for microfiltration of dyes. *Materials Research Express*. 2019;6(10): 105376. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab42e9>
34. Pagidi A., Lukka Thuyavan Y., Arthanareswaran G., Ismail A. F., Jaafar J., Paul D. Polymeric membrane modification using SPEEK and bentonite for ultrafiltration of dairy wastewater. *Journal of Applied Polymer Science*. 2015;132(21): <https://doi.org/10.1002/app.41651>
35. Yaghoubi Z., & Basiri-Parsa J. Modification of ultrafiltration membrane by thermo-responsive Bentonite-poly(N-isopropylacrylamide) nanocomposite to improve its antifouling properties. *Journal of Water Process Engineering*. 2020;34: 101067. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101067>
36. Hebbar R. S., Isloor A. M., Prabhu B., Inamuddin, Asiri A. M., Ismail A. F. Removal of metal ions and humic acids through polyetherimide membrane with grafted bentonite clay. *Scientific Reports*. 2018;8(1)1665. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-22837-1>
37. Pourzare K., Mansourpanah Y., Farhadi S. Advanced nanocomposite membranes for fuel cell applications: a comprehensive review. *Biofuel Research Journal*. 2016;3(4): 496–513. <https://doi.org/10.18331/BRJ2016.3.4.4>
38. Zhang X. Porous organic-inorganic hybrid electrolytes for high-temperature proton exchange

- membrane fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*. 2007;154(3): 322–326. <https://doi.org/10.1149/1.2429045>
39. Lixon Buquet C., Fatyeyeva K., Poncin-Epailard F., Schaetzel P., Dargent E., Langevin D., Nguyen Q. T., Marais S. New hybrid membranes for fuel cells: plasma treated laponite based sulfonated polysulfone. *Journal of Membrane Science*. 2010;351(1-2): 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.01.020>
40. Fu T., Cui Z., Zhong S., Shi Y., Zhao C., Zhang G., Shao K., Na H., Xing W. Sulfonated poly(ether ether ketone)/clay-SO₃H hybrid proton exchange membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2008;185(1): 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.07.004>
41. Peighambaroust S. J., Rowshanzamir S., Amjadi M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35(17): 9349–9384. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.017>
42. Lee S. K., Mogi G., Li Z., Hui K. S., Lee S. K., Hui K. N., Park S. Y., Ha Y. J., Kim J. W. Measuring the relative efficiency of hydrogen energy technologies for implementing the hydrogen economy: An integrated fuzzy AHP/DEA approach. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011;36(20): 12655–12663. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.06.135>
43. Kakati B. K., Mohan V. Development of low-cost advanced composite bipolar Plate for proton exchange membrane fuel cell. *Fuel Cells*. 2008;8(1): 45–51. <https://doi.org/10.1002/fuce.200700008>
44. Наседкин В. В., Демиденко К. В., Боева Н. М., Белоусов П. Е., Васильев А. Л. Органоглины. производство и основные направления использования. *Актуальные инновационные исследования: наука и практика*. 2012;3: 1–19. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=18203393>
45. Zakil F. A., Kamarudin S. K., Basri S. Modified Nafion membranes for direct alcohol fuel cells: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016;65: 841–852. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.040>
46. Jung D. H., Chao S. Y., peck D. H., Kim J. S. Preparation and performance of a Nafion/montmorillonite nanocomposite membrane for direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*. 2003;118(1-2): 205–211. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00095-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00095-8)
47. Zaidi S., Fadhilla F., Saleem H., Hawari A., Benamor A. Organically modified nanoclay filled thin-film nanocomposite membranes for reverse osmosis application. *Materials*. 2019;12(22): 3803. <https://doi.org/10.3390/ma12223803>
48. Mohamed Amin M. A., Goh P. S., Ismail A. F. Effect of organoclay on the performance of reverse osmosis membrane. *Journal of Membrane Science and Research*. 2020;6(1): 13–19. <https://doi.org/10.22079/JMSR.2019.112286.1279>
49. Caprarescu S., Ianchis R., Radu A.-L., Sarbu A., Somoghi R., Trica B., Alexandrescu E., Spataru C.-I., Fierascu R.C., Ion-Ebrasu D., Preda S., Atanase L.-I., Donescu D. Synthesis, characterization and efficiency of new organically modified montmorillonite polyethersulfone membranes for removal of zinc ions from wastewaters. *Applied Clay Science*. 2017;137(1): 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.013>
50. Hosseini S. M., Seidypoor A., Nemati M., Ma-daeni S. S., Parvizianand F., Salehi E. Mixed matrix heterogeneous cation exchange membrane filled with clay nanoparticles: membranes' fabrication and characterization in desalination process. *Journal of Water Reuse and Desalination*. 2016;6(2): 290–300. <https://doi.org/10.2166/wrd.2015.064>
51. Radmanesh F., Rijnaarts T., Moheb A., Sadeghi M., de Vos W. M. Enhanced selectivity and performance of heterogeneous cation exchange membranes through addition of sulfonated and protonated. Montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2019;553(1): 658–670. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.08.100>
52. Peng F., Peng S., Huang C., Xu T. Modifying bipolar membranes with palygorskite and FeCl₃. *Journal of Membrane Science*. 2008; 322(21): 122–127 <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.05.027>
53. Белоусов П. Е., Крупская В. В. Бентонитовые глины России и стран ближнего зарубежья. *Георесурсы*. 2013;21(3): 79–90. <https://doi.org/10.18599/grs.2019.3.79-90>
54. Боева Н. М., Бочарникова Ю. И., Наседкин В. В., Белоусов П. Е., Демиденко К. В. Термический анализ – экспресс-метод оценки качественных и количественных характеристик природных и синтезированных органоглин. *Российские нанотехнологии*. 2013;8(3-4): 54–57. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=18913093>
55. Каталог продукции ОАО «Щекиноазот». Режим доступа: <http://www.azotom.ru/monopolyarnye-membrany/>
56. Отдел политетрафторэтилена и перфторированных ионообменных мембран. Режим доступа: <http://www.plastpolymer.com/structure/otdel-politetraftorjetilena-i-perftorirovannyh-ionoobmennyh-membran/>
57. Zabolotskii V., Sheldeshov N., Melnikov S. Effect of cation-exchange layer thickness on electrochemical and transport characteristics of bipolar membranes. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2013;43(11): 1117–1129. <https://doi.org/10.1007/s10800-013-0560-3>
58. Свойства мембран. Режим доступа: <http://www.ralex.eu/Membrany/Uvod.aspx>

59. Hanada F., Hirayama K., Ohmura N., Tanaka S. Bipolar membrane and method for its production. *US Patent*. 1993. 5, 221,455.

60. Fu R. Q., Xu T. W., Cheng Y. Y., Yang W. H., Pan Z. X. Fundamental studies on the intermediate layer of a bipolar membrane. III. Effect of starburst dendrimer (PAMAM) on water dissociation at the interface of a bipolar membrane. *Journal of Membrane Science*. 2004;240(1): 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.05.002>

61. Kang M. S., Choi Y. J., Lee H. J., Moon S. H. Effects of inorganic substances on watersplitting in ion-exchange membranes. I. Electrochemical characteristics of ion exchange membranes coated with iron hydroxide/oxide and silica sol. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004;273(2): 523–532. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.01.050>

Информация об авторах

Козадерова Ольга Анатольевна, д. х. н., профессор кафедры неорганической химии и химической технологии Воронежского государственного университета инженерных технологий, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: kozaderova-olga@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-8135-5801>.

Ким Ксения Борисовна, к. х. н., доцент кафедры неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: kmkseniya@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5564-8267>.

Белоусов Петр Евгеньевич, к. г.-м. н., с. н. с., Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Российская Федерация; e-mail: pitbl@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2657-5828>.

Тимкова Анна Васильевна, аспирант кафедры неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: timkova.anna@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0630-2993>

Нифталиев Сабухи Илич оглы, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: sabukhi@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7887-3061>.

Поступила в редакцию 14.07.2021; одобрена после рецензирования 16.09.2021; принята к публикации 15.11.2021; опубликована онлайн 25.12.2021.